

WEST



Generate Collection

Print

JP 2-153930

L4: Entry 19 of 58

File: JPAB

Jun 13, 1990

✓ PUB-NO: JP402153930A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02153930 A

TITLE: FLUORINE-CONTAINING PHENOXY RESIN, COMPOSITION AND USE THEREOF

PUBN-DATE: June 13, 1990

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NISHIKAWA, AKIO

KATAGIRI, JUNICHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

APPL-NO: JP63307844

APPL-DATE: December 7, 1988

US-CL-CURRENT: 525/480

INT-CL (IPC): C08G 65/28; C08G 65/32; C08L 71/10; H01B 3/24

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composition, containing a fluorine-containing phenoxy resin having a specific structural formula, excellent in heat resistance, flexibility and sliding characteristics with a low water absorption coefficient and moisture permeability, capable of reducing dielectric constant and suitable for sealing semiconductors.

CONSTITUTION: A fluorine-containing phenoxy resin composition obtained by thermally reacting, e.g. a phenoxy resin, with a perfluoroalkyl ether-based oligomer and/or hexafluoropropene oligomer in the presence or absence of a solvent in the presence of a basic catalyst, such as triethylamine, providing a fluorine- containing phenoxy resin having a structural formula of formula I [Rf is a group expressed by formula II (n is 0-50) or formula III (R', R" and R''' are CF3, C2H5, etc.); m is about 100], subsequently mixing the above-mentioned resin with a fluorine-containing compound, such as formula IV, a polymer, such as polyimide, and a polyfunctional epoxy compound, such as bisphenol A diglycidyl ether.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-153930

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 G 65/28  
65/32  
C 08 L 71/10  
H 01 B 3/24

識別記号

NQJ

庁内整理番号

7921-4J

LQG

A

7921-4J

6969-5G

⑭ 公開 平成2年(1990)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全16頁)

⑮ 発明の名称 含弗素フェノキシ樹脂、及び組成物及び用途

⑯ 特 願 昭63-307844

⑰ 出 願 昭63(1988)12月7日

⑱ 発 明 者 西 川 昭 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 片 桐 純 一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

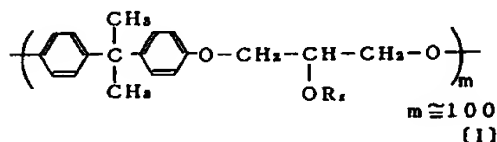
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

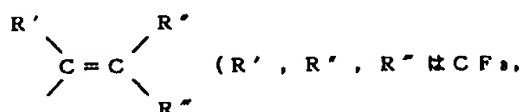
含弗素フェノキシ樹脂、及び組成物及び用途

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 式〔1〕



〔式中、R<sub>1</sub> は、 $\text{F} - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_3$  (n は 0 ~ 50 である。)、



C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> の中のいずれかである。) のいずれかである。) で表わされる化学構造を含む含弗素フェノキシ樹脂。

2. 特許請求項第1項の式〔1〕で表わされる化学構造を含む含弗素フェノキシ樹脂を、含むこ

とを特徴とする樹脂組成物。

3. 特許請求項第1項の樹脂組成物で、少なくとも素子の一部が被覆されることを特徴とする半導体装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性、可とう性、摺動特性にすぐれ、吸水率、透湿率が小さく、低誘電率化が可能な含弗素フェノキシ樹脂、及び、この樹脂を含む組成物、用途に関する。

## 〔従来の技術〕

メモリLSIの封止用組成物の耐湿性向上、コンピュータ用多層積層板の低誘電率化、磁気ディスクの表面摺動特性の付与などの広範な分野で、弗素系素材の適用検討がされつつある。(特に、ヘキサフルオロプロペンオリゴマ、フルオロアルキルエーテルオリゴマの末端反応基を利用した、各種変性素材の検討が行なわれている。(有機合成化学誌: 39, No. 1, 51ページ~62ページ、(1981年)

〔発明が解決しようとする課題〕

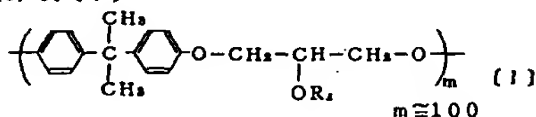
ところで、従来のテトラフルオロエチレン重合体、あるいは、共重合体などの弗素系化合物は、他の成分との変性がし難いために、変性品本来の弗素系化合物の性能を十分に発揮するには至っていないのが実状である。これは、パーフルオロエチレン、あるいは、その共重合体を単に混合分散することや、フルオロ系の表面処理により適用しようとしたためである。

本発明の目的は、耐熱性、可とう性、摺動特性にすぐれ、吸水率、透湿率が小さく、低誘電率化が可能で、しかも、接着性、成形加工性にもすぐれた新しい素材、組成物、用途を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、以下に示す含弗素フェノキシ樹脂を用いることにより、達成される。その要旨は、

(1) 式〔1〕

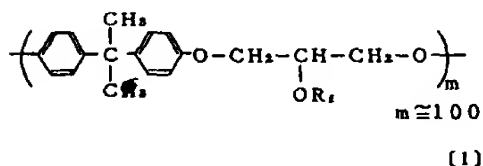


キシ樹脂を含む組成物を被覆処理することにより、摺動特性の大巾な向上をもたらし、高密度化、高速化指向の光磁気ディスクの性能向上をもたらす。

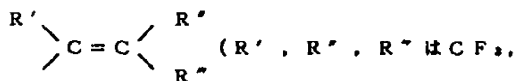
また、含弗素フェノキシ樹脂には、ポリイミド、ポリアミド、エポキシ系、フェノール系、ポリー

ーヒドロキシスチレン系などを併用することも可能で、これら各種配合物は、被覆材、接着剤、積層材、成形材、構造材など広い用途に展開することができる。

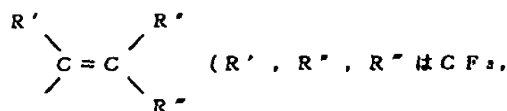
本発明に於いて、式〔1〕



〔式中、 $R_1$  は  $\text{F} - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}}(\text{F}) - \text{CF}_2 - \text{O} - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}}(\text{F}) - \text{CF} - \text{CO} -$  ( $n$  は 0 ~ 50 である。)]、



〔式中、 $R_1$  は、 $\text{F} - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}}(\text{F}) - \text{CF}_2 - \text{O} - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}}(\text{F}) - \text{CF} - \text{CO} -$  ( $n$  は 0 ~ 50 である。)]、



$\text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_2\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9$  の中のいずれかである。) のいずれかである。) で表わされる化学構造を含む含弗素フェノキシ樹脂を含む樹脂組成物。

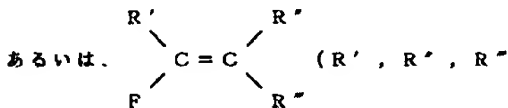
(2) (1) の樹脂組成物で、少なくとも素子の一部を被覆したことを特徴とする半導体装置である。

〔作用〕

本発明に於いて、一般式〔1〕で表わされる含弗素フェノキシ樹脂は、従来公知のフェノキシ樹脂の特徴である耐熱性、可とう性、接着性付与の効果を損なうことなしに、更に、耐湿性、低誘電率化の付与を可能にする。また、光磁気ディスクとヘッド間の摺動特性の改善のために、ディスク表面に、一般式〔1〕で表わされる含弗素フェノ

$\text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_2\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9$  の中のいずれかである。) のいずれかである。) で表わされる化学構造を含む含弗素フェノキシ樹脂は、フェノキシ樹脂の

$-\text{OH}$  基と、 $\text{F} - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}}(\text{F}) - \text{CF}_2 - \text{O} - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}}(\text{F}) - \text{CF} - \text{COF}$ 、

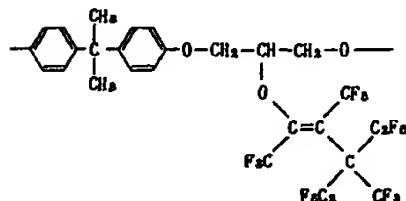
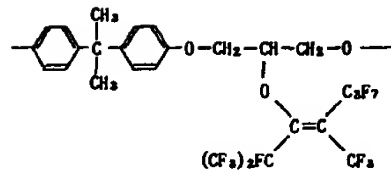
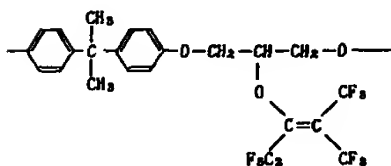
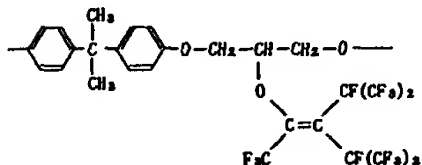
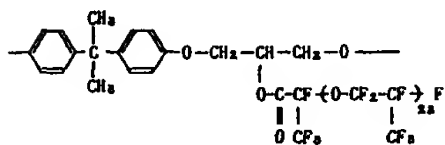
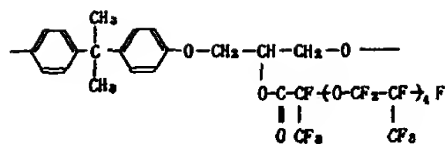


は前記と同じ) とを反応させることにより得ることができる。

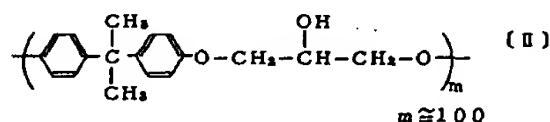
式〔1〕で表わされる含弗素フェノキシ樹脂は、例えば、分子骨格中に、以下の結合単位を含むものである。

もちろん、本発明で用いることのできるのはフェノキシ樹脂のヒドロキシル基残基を残している状態のものを含むことも制限されないことは当然である。

すなわち、



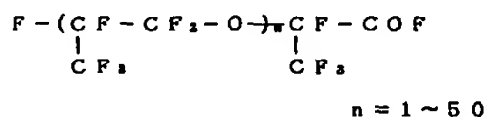
などが挙げられる。前述のフェノキシ樹脂は、例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 10, page 111 ~ 122、あるいはLec Stoffeg Neville 著：新しい耐熱性高分子（東京化学同人）page 17 ~ 63（1971）に記載されている樹脂を指し、代表的なものは、式（II）



で表わされる樹脂がある。

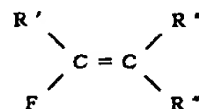
商業的に入手出来るフェノキシ樹脂は、チバ社のAraldite 488E-32, Araldite 488N-40, C. C. 社のPKHH, PKHA, PKHC, PAHJ, PKHS, PRDAシリーズ、ダウケミカル社のDER 686 MK40, DER 684, MK-40, ジョーンズ・ダブニー社のEpiRez 2287, シエルケミカル社のエポノール 53-L-32, エポノール 153-40, エポノール 155-L-32, エポノール 55-B-40 などがある。

また、



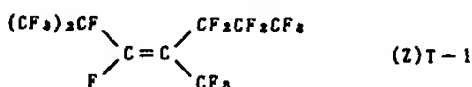
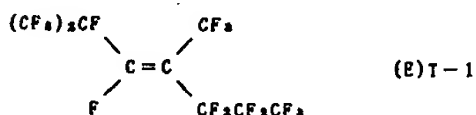
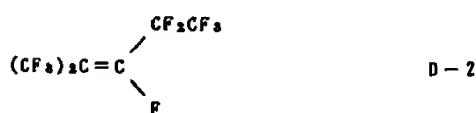
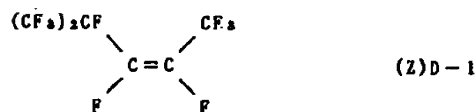
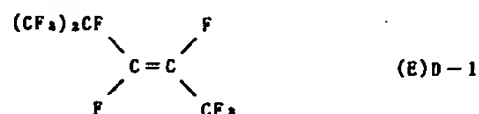
で表わされるペルフルオロアルキルエーテル系オリゴマは、室温では液状であり、旭硝子社より市販されている。

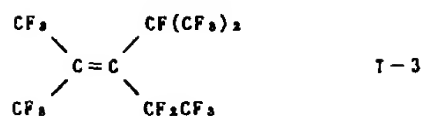
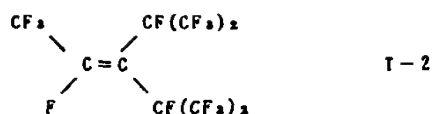
また、式



（式中、R', R'', R''' は前記と同じ）

で表わされるヘキサフルオロプロペン（HEP）オリゴマは、例えば、



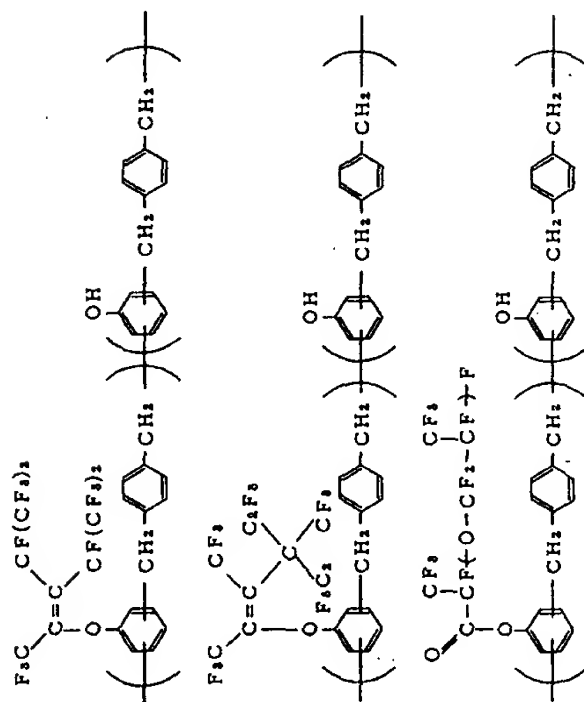
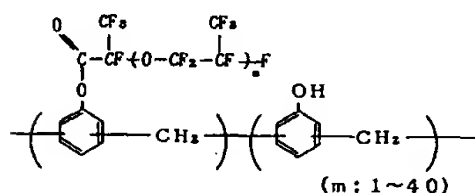
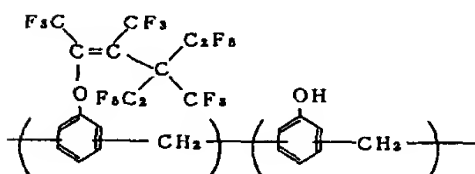
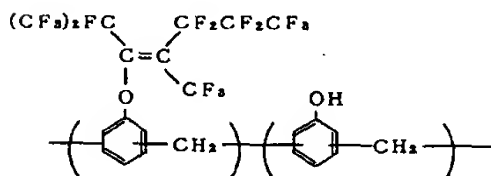
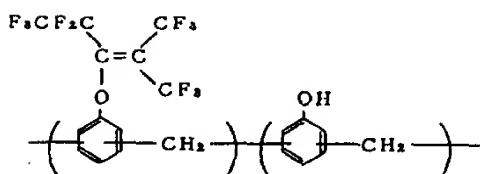
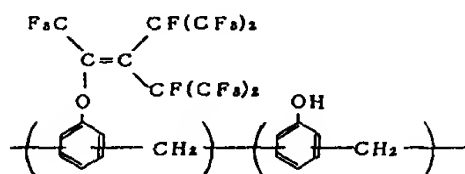
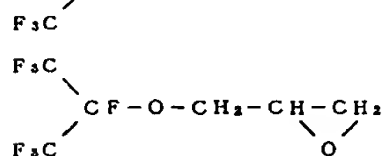
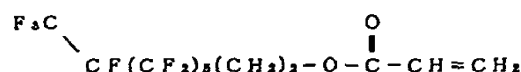
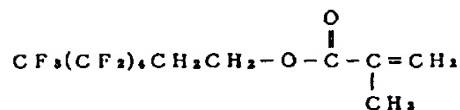


などがあり、ネオス社、ICI Mond Division などより市販されている。これら化合物の中でも、本発明の効果を発揮する上で、D-2、T-2 が好ましい。

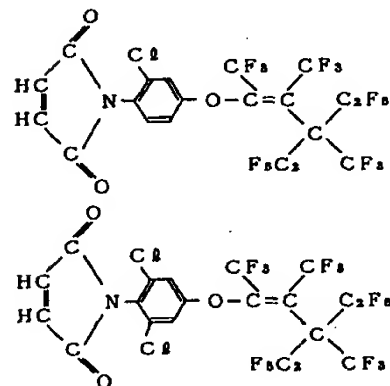
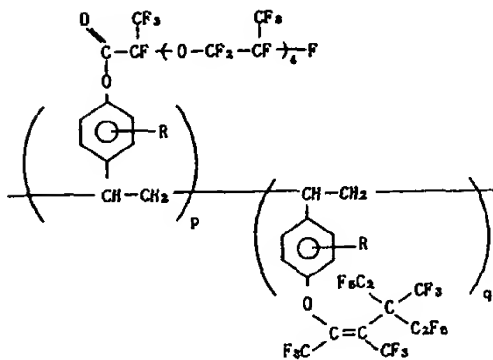
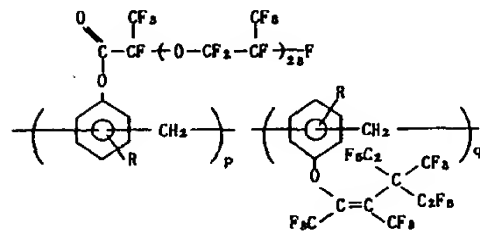
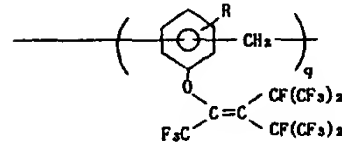
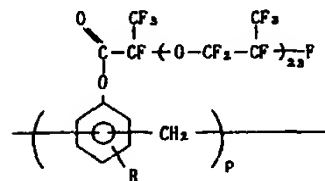
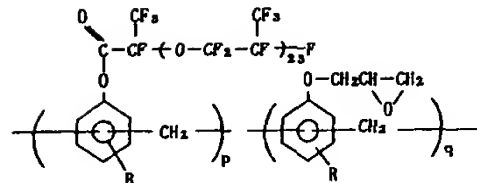
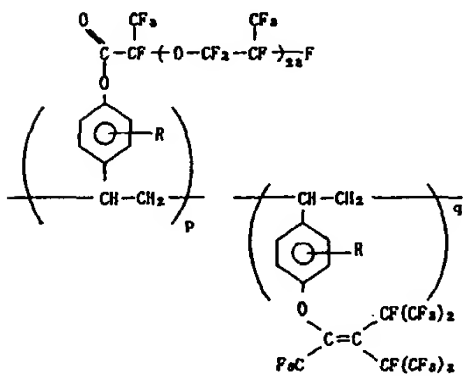
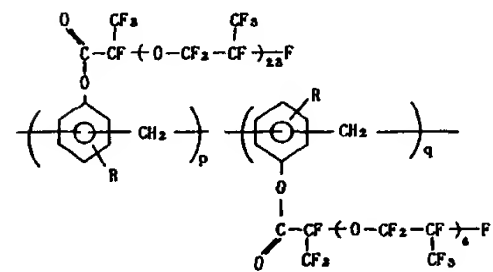
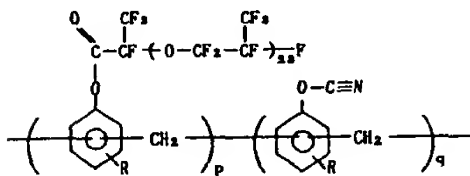
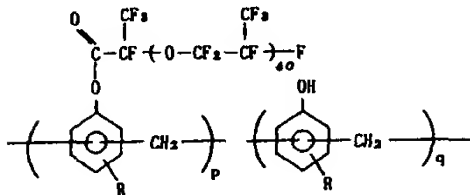
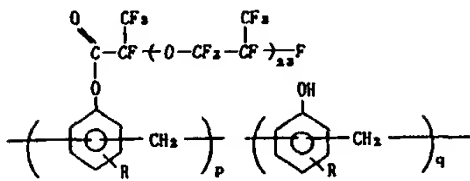
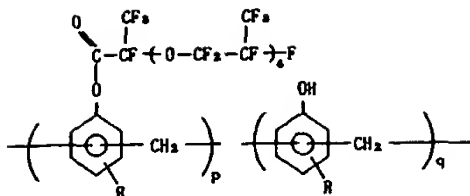
フェノキシ樹脂と、ペルフルオロアルキルエーテル系オリゴマおよび／またはヘキサフルオロプロペンオリゴマとは、両者の溶媒の存在下、あるいは、非溶媒下に、トリエチルアミンなどの塩基性触媒の存在下に、加熱反応させて得られる。この反応の詳細な説明は、日本化学会誌、1978年、253ページ、有機合成化学、39、No 1、51ページ1981年に記されている方法などを参考にすればよい。

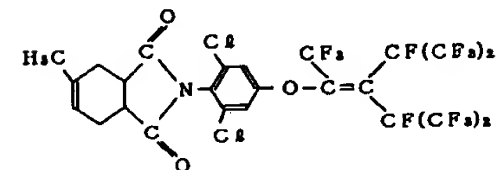
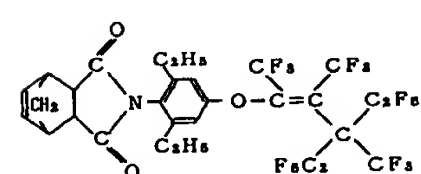
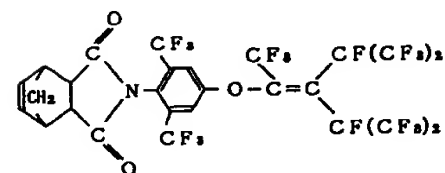
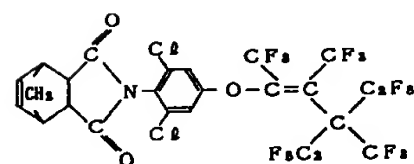
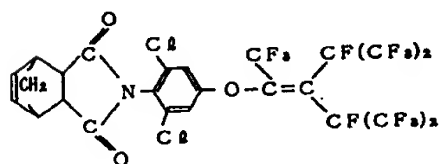
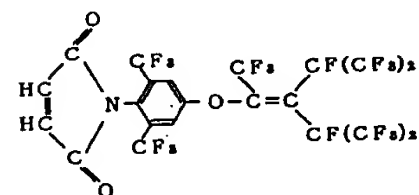
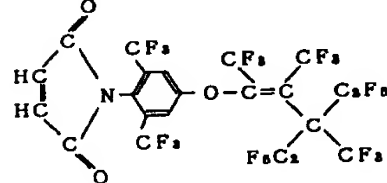
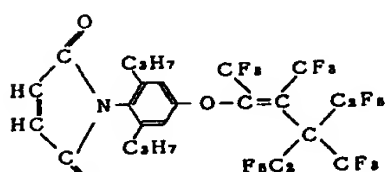
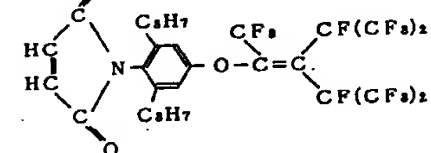
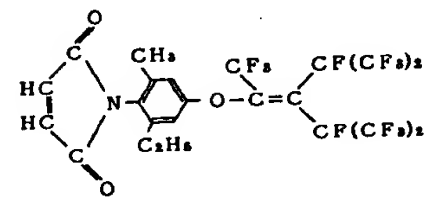
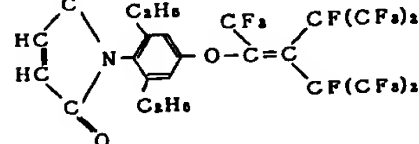
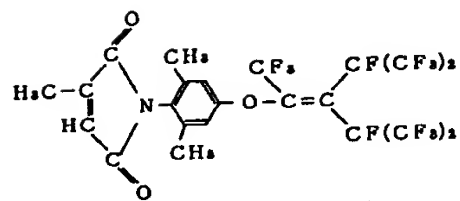
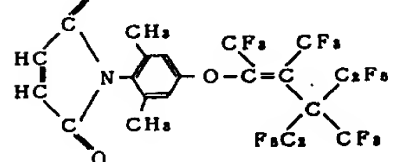
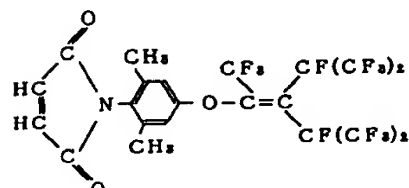
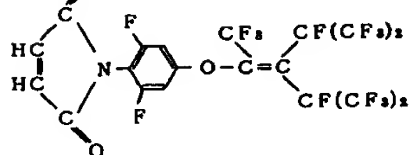
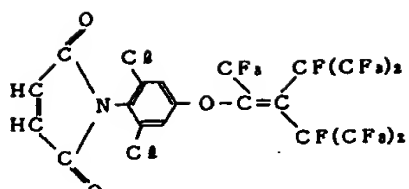
本発明の式〔1〕で表わされる含弗素フェノキ

シ樹脂は、それ自身、溶媒に溶解させるなどして溶液状態で、被対象物に塗布などしても、すぐれた被膜が得られるが、各種の含弗素化合物と併用することもできる。例えば、

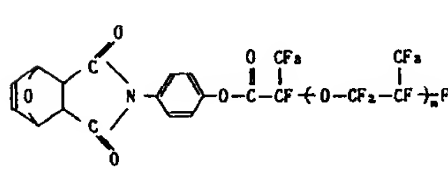
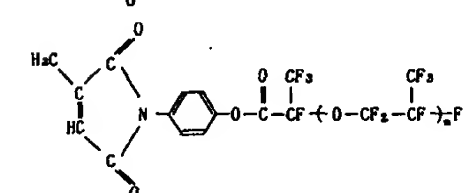
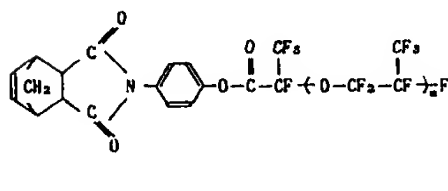
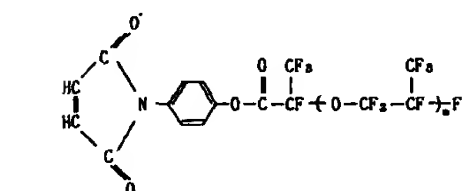
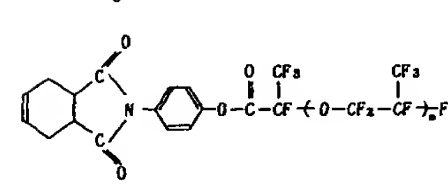
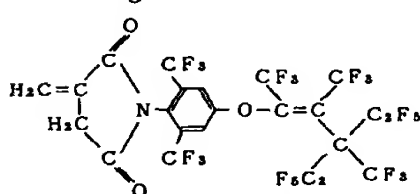
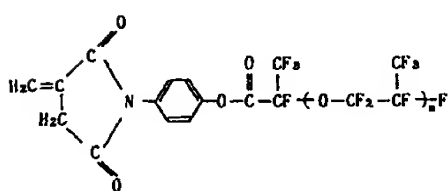
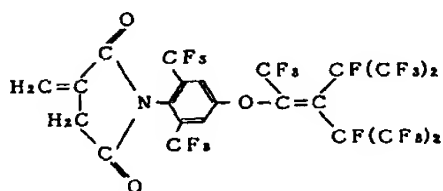
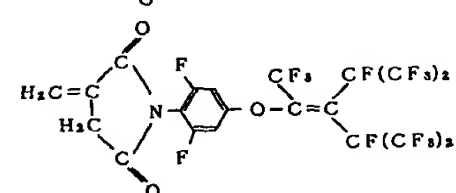
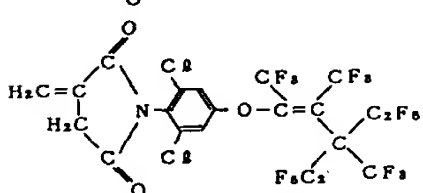
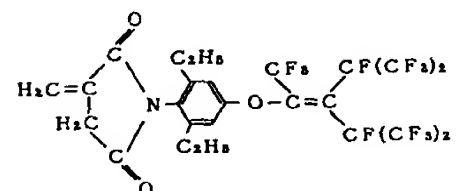
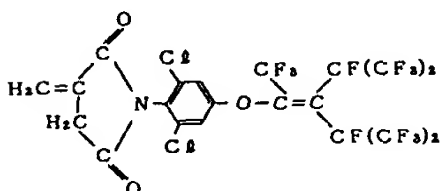
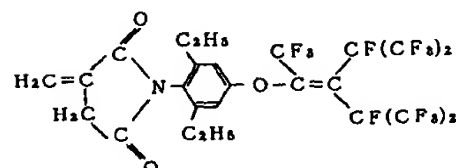
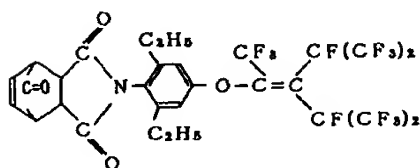
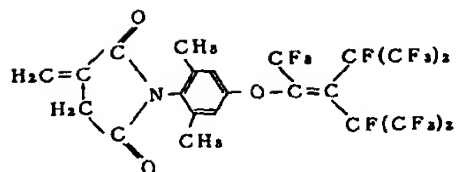
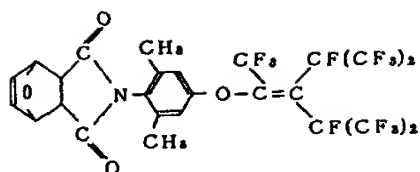


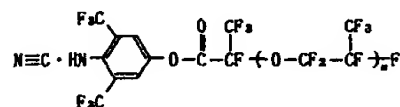
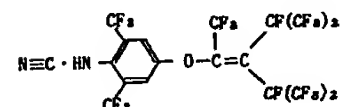
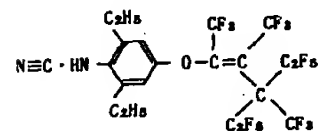
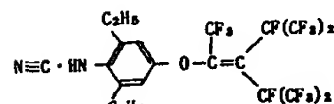
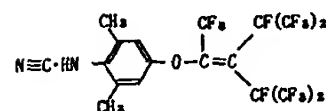
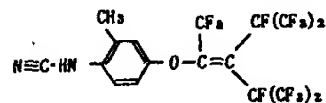
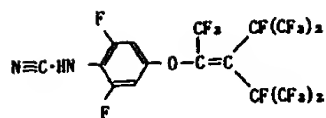
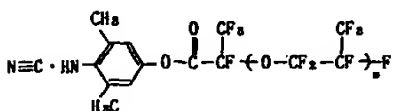
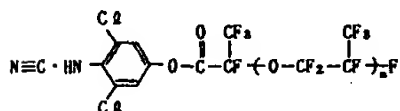
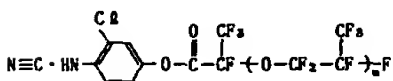
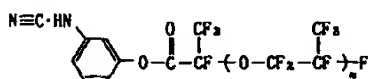
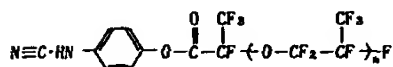
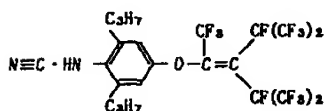
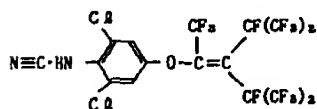
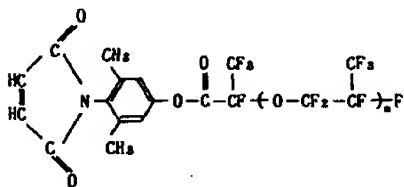
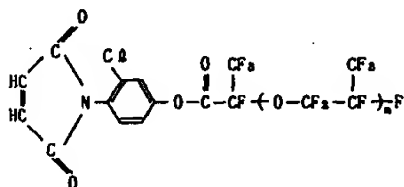
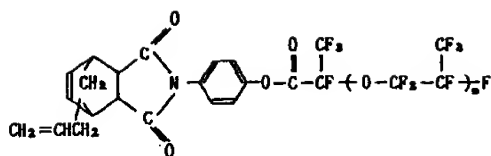












などがある。

また、本発明に於いて一般式(1)で表わされる化学構造を含む含弗素フェノキシ樹脂は、ポリイミド、ポリベレズイミダゾール、ポリベレズチアゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリアミド、ポリエステル、ポリアゾメチン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリイミダゾピロール、ポリイソインドロキナゾロン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリシロキサン、ポリフルオロエチレン、ポリホスファゼン、ポリアニリンなどの重合体と併用することができる。

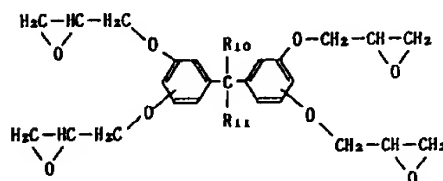
特に、セロソルブアセテート類とアセトン、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキシドなどとの混合溶媒系で溶解した溶液を、被塗布物に

塗布した後、加熱焼付した。被覆膜は、耐熱性、可とう性、耐湿性、接着性にすぐれた特性をもつ。



本発明に於いて、多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3,4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキサジエポキシド、4,4'-ジ(1,2-エポキシエチル)ジビフェニルエーテル、4,4'-ジ(1,2-エポキシエチル)ビフェニル、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フロログルシンのジグリシジルエーテル、メチルフロログルシンのジグリシジルエーテル、ビス-(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキサン-5,5-スビロ(3,4-エポキシ)-シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビ

ス-(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)アジペート、N,N'-m-フェニレンビス(4,5-エポキシ-1,2-シクロヘキサン)ジカルボキシイミドなどの二官能のエポキシ化合物。

パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテル、ポリアリルグリシジルエーテル、1,3,5-トリ(1,2-エポキシエチル)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラグリシドキシベンゾフェノン、テトラグリシドキシテトラフェニルエタン、フェノールホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルあるいは、次式

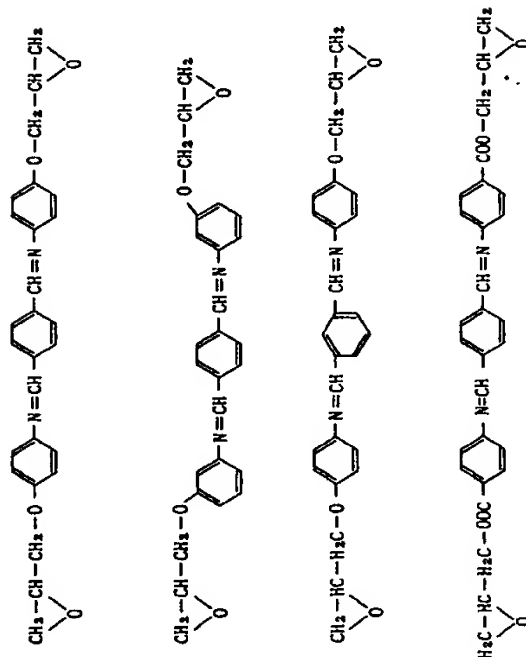
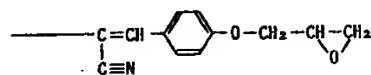
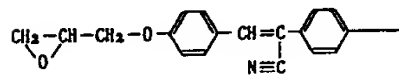
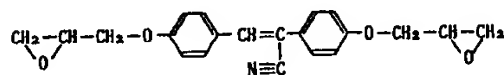


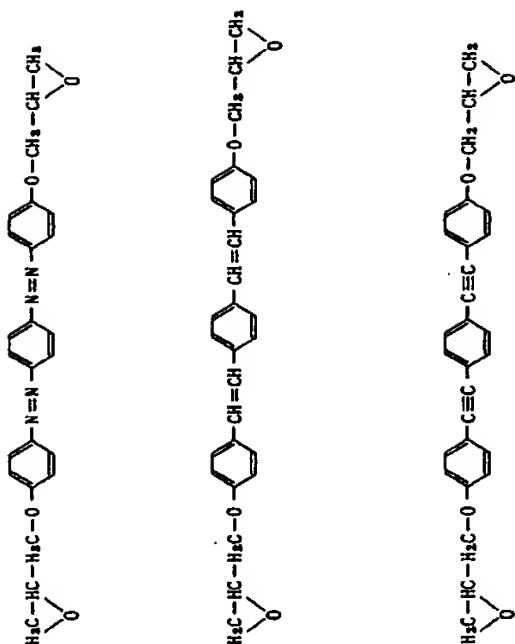
(R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>はH, 低級アルキル基, フルオ

ロアルキル基, ,  の中のいずれかである。)で表わされる三官能以上のエポキシ化合物などがある。

また、次に示すエポキシ化合物は、熔融状態で液晶配向性をもつ。硬化物の耐熱性付与、機械強度、接着性向上、電気特性の改良などに効果が大きい。

このような化合物は、例えば、





などがある。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には従来公知の硬化剤を併用することもできる。それらは、  
 垣内弘著：エポキシ樹脂（昭和45年9月発行）109～149ページ、Lee, Neville著：Epoxy Resins (Mc Graw-Hill Book Company Inc: New York, 1957年発行) 63～141ページ, P.E.  
 Brunis著：Epoxy Resins Technology (Interscience Publishers, New York, 1968年発行) 45～111ページなどに記載の化合物であり、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、第二および第三アミンを含むアミン類、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、脂肪族および芳香族ポリアミドオリゴマおよびポリマ類、三弗化硼素-アミンコンプレックス類、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ウレタン樹脂などの合成樹脂初期縮合物類、その他、ジシアングリアミド、カルボン酸ヒドラジド、ポリアミノマレイミド類などがある。  
 これら硬化剤は、用途、目的に応じて一種以上使用することが出来る。

本発明の樹脂組成物には、その用途、目的に応じて、適宜、各種の添加剤を加えて用いることができる。

例えば、塗料、接着剤、含浸ワニス、プリプレグなどの作成の際には、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの石油系溶剤類、ジメチルスルホオキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの極性溶剤などの各種溶剤類を用いることができる。これら溶剤類の一種以上を併用することもできる。

また、成形材料などの用途には、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、チタニア、水酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、ジルコン、ガラス、タルク、マイカ、黒鉛、アルミニウム、銅粉、鉄、銀粉などの粉末や、ガラス、ビニロン、ステンレスなどの短繊維状充填

剤、脂肪酸及びワックス類などの離型剤、エポキシシラン、アミノシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン、メルカプトシラン、フルオロシラン、あるいは、ボラン系化合物、アルキルチタネート系化合物、Al, Zrなどのアルコレート及び各種金属キレート系化合物などのカップリング剤、そして、アンチモンや燐の化合物及びハロゲン含有化合物のような難燃化剤を加えることができる。

本発明に於いて、含弗素フェノキシ骨格を含む重合体に必要に応じ、増感剤、及び、光重合開始剤、エチレン性不飽和基をもつ光エネルギーにより重合可能な化合物を添加できる。

この増感剤及び光重合開始剤の例は、ミヒラーズケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノ、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、1,5-アセナフテン、N-アセチ

ルー4-ニトロ-1-ナフチルアミンなど公知の化合物を挙げることができる。

また、この化合物の添加量は、100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましいが、特に、制限するものではない。

本発明の、含弗素フェノキシ系化合物を含む感光性溶液を調整することにより、以下の方法でレリーフパターンを形成できる。

先ず、上述の感光性溶液を基板に塗布し、150℃以下、好ましくは100℃以下で乾燥して有機溶剤を除去する。乾燥後、塗布膜にネガ型のフォトマスクチャートを置き、紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性光線を照射する。次いで、未露光の部分を現像液で洗い流すことにより、含弗素フェノキシ骨格を含む重合体より形成されるレリーフパターンを得る。

上述の現像液は、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホアミド、アセトン、メチルエチ

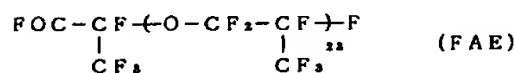
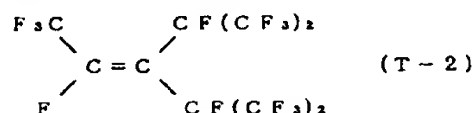
ルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソブチルセロソルブ、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの単独、または、併用混合系を用いることができる。

〔実施例〕

#### <実施例1>

2000mlの反応ガラス容器中に、フェノキシ樹脂PKHH（ユニオン・カーバイト社製）150重量部を採り、これに、メチルエチルケトン（MEK）と酢酸イソブチルセロソルブの等量混合液1500mlを加え、攪拌しながら溶解して、六種のフェノキシ樹脂溶液を得る。

この溶液に、次の含弗素オリゴマ、



の第1表記載の所定量を添加し、更に、それぞれ

の配合物に、トリエチルアミンを添加し、攪拌下に反応を行ない六種類の含弗素フェノキシ樹脂を得る。

第 1 表

含フッ素フェノキシ 含フッ素オリゴマ	A	B	C	D	E
T-2 (重量部)	5	20	60	—	—
FAE ( " )	—	—	—	10	20

次いで、ポリイミド前駆体フニスPIQ（日立化成社製）15重量パーセント溶液100mlに、含弗素フェノキシ樹脂（C）を10重量部添加した後、更に、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて1重量パーセントの半導体素子塗布用の樹脂溶液を調製した。この溶液を、多層（二層）配線絶縁膜として用いた場合の素子構造を、第2図、第3図に示した。

素子の構成は、Si素子基板上に、SiO<sub>2</sub>絶縁層、ポリシリコン層、更に、第一層目のアルミニウム配線4-Iを形成した後に、樹脂被膜材料を塗布（スピナー使用）、焼付け（250℃、

60分間）した（3-I）のち、ポジレジストを塗布して、スルホールのパターニングを行なった。次いで、CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>を反応ガスとしてプラズマエッチした。次いでO<sub>2</sub>を反応ガスとするプラズマアツシヤによつてポジレジストを除去した。図中2は半導体素子、5はポリイミド、7は熱酸化膜。次いで、第二層目のアルミニウム配線4-IIを形成した後、さらに、この樹脂液を塗布、焼付け（前記条件と同じ）した（3-II層）。

なお、第2図は、第二層目の被覆樹脂3として、ポリイミド樹脂（日立化成製PIQ）を用いた場合（五層）を示した。

本発明の半導体装置を、フェノールノボラック樹脂を硬化剤としたエポキシ系樹脂成形材料を用いて樹脂パッケージしたメモリ用LSI製品（ノムビットD-RAMメモリ）第1図は、85℃、85%相対湿度中でバイアス印加放置で3000時間後も、A<sub>2</sub>配線の腐食による断線故障の発生はなく、耐湿信頼性にすぐれたLSIを得た。

被覆を施された半導体素子2の封止は、樹脂封

止6の他、キャン、半田融着セラミツク、ガラス融着セラミツクなどを用いた封止が採用出来る。

図中1はリード線、3は保護被覆樹脂である。

(封止用エポキシ樹脂の作成)

ノボラック型エポキシ樹脂	100重量部
フェノール〜ホルムアルデヒド樹脂	55重量部
イミダゾール系触媒	3重量部
熔融石英ガラス粉	480重量部
エポキシシラン	2重量部
ヘキストワックス	2重量部
カーボンブラツク	1重量部

上記配合組成物を、70〜80℃に加熱した二本ロールで10分間、混練した後、粗粉碎して封止用樹脂組成物を作成した。

<実施例2〜9>

実施例1の含弗素フェノキシ樹脂(A)〜(E)の五種類を採り上げた。これらに更に、ビスフェノールA型エポキシDER332(ダウ・ケミカル社製)、オルトジアリルビスフェノールF、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フ

エニル]ヘキサフルオロプロパン(略して、DAPP-FMI)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)を、それぞれ別個に第2表に示した所定量(重量部)を配合して、八種類の配合物を作った。

第 2 表

実施例 組成及び特性	2	3	4	5	6	7	8	9
含フッ素フェノキシ系化合物(A)	100	—	—	—	—	100	—	—
(B)	—	100	—	—	—	—	100	—
(C)	—	—	100	—	—	—	—	25
(D)	—	—	—	100	—	—	—	—
(E)	—	—	—	—	100	—	—	—
エポキシ化合物DER332	50	50	50	50	50	—	—	—
オルトジアリルビスフェノールF	50	50	50	50	50	50	100	50
2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン	50	50	50	50	50	50	100	100
トリアリルイソシアヌレート	—	—	—	—	—	50	—	25
ジシアングアミド	5	5	5	5	5	5	5	5
ベンゾグアナミン	3	3	3	3	3	3	3	3
ジクミルパーオキシド	3	3	3	3	3	3	3	3
カップリング剤KBM403	2	2	2	2	2	2	2	2
銅箔引き剥し強度 (kg/cm)	2.2	2.6	2.8	2.5	2.6	2.1	2.8	2.5
半田耐熱性 at 300℃ (秒)	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60
吸水率 (重量%)	0.9	0.6	0.4	0.6	0.5	0.9	0.7	0.7
消炎性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
誘電率 ε	3.1	2.8	2.5	3.0	2.6	2.6	2.5	2.5

これらの配合物には、それぞれ硬化促進剤として、ジシアングリアミド、ベンゾグアナミン及びジクミルパーオキサイド(DCPO)を、また、カップリング剤としてエポキシシランKBM403(信越化学社製)を所定量添加した。

次いで、これらの配合組成物は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)とメチルエチルケトン(MEK)の等量混合液に溶解して、45~48重量%の固形分を含むワニスとした。

ワニス溶液を用いて、ガラス布(日東紡社製WE-116P、BY-54)に、樹脂含浸塗布し、160℃、15分間乾燥させ、樹脂含有量45~48重量%の塗工布を作成した。

次いで、塗工布8枚を用い、その上、下に35 $\mu$ m厚のTAI処理銅箔(古河電工-CFC社製)を重ね、170~185℃、40kg $\cdot$ f/cm<sup>2</sup>の条件下で80分積層接着し、厚さ約1.6mmの両面銅張り積層板を作成した。

この銅張り積層板を、更に200℃、四時間後硬化を行なった。得られた銅張り積層板八種類の

10秒以内がUL-94、V-0、平均消炎時間25秒以内、最長消炎時間30秒以内がUL-94、V-1である。

#### <実施例10>

実施例1の含弗素フェノキシ樹脂(D)10.0重量部と、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン40重量部を、予め、予備加熱して、溶媒を除去した後、4,4'-ビスシアナイトジフェニルメタン30重量部、ビスフェノールA型エポキシEP-1004(シエル社製)20重量部を100~150℃に加熱して両者を溶解させ、60~80℃に保温しておく。これに予め、無水酸硬化剤ドデセニル無水琥珀酸(DDSA)70重量部と、イミダゾール系2E4MZ-CN(四国化成社製)2.0重量部とを30~45℃で両者を溶解させたものをすみやかに混合溶解させて無溶剤ワニスを調整した。

このワニスを120~180℃/1~5時間加熱処理して硬化させた。この硬化樹脂板(厚さ5

mm)特性を第2表に示した。

なお、各特性の測定方法は次の通りである。

#### (a) 銅箔引き剥し強度

銅張り積層板より25mm $\times$ 100mmの大きさに試験片を切り取った後、中央部に巾10mmに銅箔を残し、他の銅箔はエッチング除去した。次に、中央部の銅箔を垂直方向に5mm/minの速度で引き剥し、その強度を測定した。

#### (b) 半田耐熱性

銅張り積層板より25mm角に切り取ったものを試験片とした。この試験片を300℃に加熱した半田浴に浮かべ、ふくれなどの異常の発生する時間を測定した。

#### (c) 消炎性

UL-94垂直法に従って測定した。上記の銅張り積層板から幅12mm、長さ125mmに切り取り、銅箔をエッチングしたものを試験片とした。試験片は各々10個ずつ測定し、平均消炎時間で表した。

なお、平均消炎時間5秒以内、最長消炎時間

mm)を用いてショアA硬度(室温)を測定した結果、90であった。

次に、このワニスを用いて、予め60~85℃に加熱しておいた厚さ0.05mmのガラスクロスに塗り込み、この上面に厚さ0.1mmの集成マイカを重ね合せて軽く圧着させながらロールに巻きとつた。

次いで、これを60~80℃の恒温槽中に一ないし四日間放置した後、取り出し、プリプレグシートを得た。このシートは、25℃で六ヶ月以上保管後も、すぐれた可撓性をもち、実用上十分な貯蔵安定性を示した。プリプレグシート中の樹脂含有量は43重量%である。

次に、上記のプリプレグシートから切り出したテープを銅板に巻回して絶縁層を施し、120~180℃で所定の時間で硬化した。

この絶縁体の室温時の曲げ強度を測定し、曲げ強度が一定になった至み10mm時の値は60kgであった。また、銅板との剪断接着力は19kg/cm<sup>2</sup>であった。

## &lt;実施例11&gt;

実施例1の含弗素フェノキシ樹脂(B)250重量部と、2,2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン60重量部を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)とメチルエチルケトン(MEK)等量混液に溶解して、8重量パーセントのワニス1000m<sup>2</sup>を調整した。次いで、ガラス繊維布(日東紡社製WF-230)に浸漬した。含浸プリプレグシートを100~120℃で約三時間加熱乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグの樹脂含有量は48重量パーセントであつた。

次に得られたプリプレグ六枚を重さね150~160℃、50kg・f/cm<sup>2</sup>、二時間の条件で圧縮成形した。成形品の引張り強度は2.6kg/cm<sup>2</sup>、at100℃(ASTM, D-638)、曲げ強度は、2.3kg/cm<sup>2</sup>、at100℃(ASTM, D-790)、アイソット衝撃強度(ノッチ付)は、1.2kg・f/cm<sup>2</sup>、at(ASTM, D-256)であつた。

本発明の含弗素フェノキシ樹脂は、耐熱性、耐湿性、接着性、並びに低誘電率化、撓動特性の向上効果大きい。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例の半導体装置の断面図、第2図、第3図は、本発明の半導体装置の素子の一部分断面図である。

1…リード線、2…半導体素子、3…保護被覆樹脂、3-I…第一層保護被覆樹脂、3-II…第二層保護被覆樹脂、4-I…第一層配線、4-II…第二層配線、5…ポリイミド系樹脂、6…モールド樹脂、7…熱硬化膜。

代理人 弁理士 小川勝男



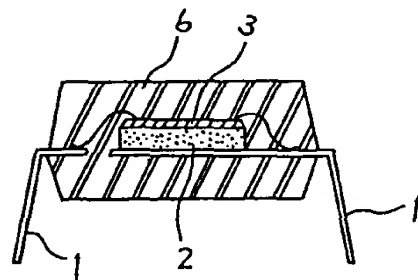
## &lt;実施例12&gt;

実施例1の含弗素フェノール樹脂(E)を、ジメチルホルムアミドに溶解して2.0重量パーセント溶液を調整した。次に、十分に洗浄した通電導電膜をもつポリエチレンテレフタレートフィルム上に、スピンナを用いて、3500rpmで均一に塗布後、120℃で15分間乾燥してジメチルホルムアミドを蒸発させ、膜厚650Åの配向制御膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向制御膜をもつ基板フィルムを作成した。

このようにして作成した二枚のフィルムの配向制御膜を対向させて配置し、これらのフィルムをポリエステル系接着剤よりなる封着剤で接着して液晶表示素子を作成した。この素子の配向制御膜間に、フェニルシクロヘキサン系の液晶(メルク社製、ZLI-1132)を配置し、二枚の直交偏光板間で液晶の配向性を調べたところ、良好な配向性を示した。

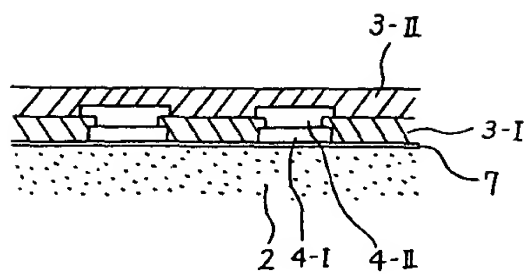
(発明の効果)

第1図





第 2 図



第 3 図

